(19) 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭56—164503

60Int. Cl.3 H 01 F 1/02 1/28 識別記号

庁内整理番号 6730-5E 7354-5E

昭和56年(1981)12月17日 63公開

2 発明の数 審查請求 有

(全 7 頁)

匈磁性ポリマーラテツクスとその製造方法

②特

昭56—57817 願

の出

昭56(1981) 4 月15日 願

優先権主張 ③1980年4月18日30フランス

(FR) 3080.08696

明者 勿発

ジヤン・クロード・ダニエル

フランス国フオントネ・スー・

ポワ・リユ・ド・ヌーイ13

の発 明者 ジャン・リユク・シユピセ

フランス国クレイ・スーイ・ア

レ・ダポロン・グレシ12

マルク・トリコ ⑩発、明 者

> フランス国マルジヤンシ・アイ ディーイ・リユ・エドガール・

ドガ66

ローヌ-プーラン・アンデユス の出願人

トリ

フランス国75008パリ・アブニ

ユー・モンテーニユ22

人 弁理士 倉内基弘 外1名

埘

磁性ポリマーラデックスとその製 1 発明の名称 **逊方法**

2. 特許請求の範囲

1) ポリマー粒体が疎水性のピニル芳香族ポリマ ーからなり、ポリマーを基準にして磁性粒子を Q. 5 ないし 5 0 重量が含むことを特徴とする、平 均粒径 Q. Q るないし 5 μm のポリマー粒体を 6 5 重量が以下の農废で含む磁性ポリマーラテックス。 2) ピニル芳香族ポリマーが、スチレン、α・メ チルスチレン、エチルスチレン、t-プチルスチ レン、ピニルトルエンのような水に不容のピニル 芳香族モノマーのホモポリマー、またはこれらモ ノマー同志のおよび/もしくはジェン化合物、ア クリル膜アルキル、メタクリル銀アルキル、エチ レン系酸のアルキルエステルから過ばれた、水化 不裕のその他の共進合性モノマーとのコポリマー であることを特徴とする特許請求の範囲第1項配

戦のラテックス。

3) モノマーを単数でまたは共重合性モノマーと の進合物として磁性粒子の存在の下、水性媒体の 中で重合するととからなり、しかも上記做性粒子 を有機物に可容の開始剤、薬水性ポリマーを生ず るピニル芳香族モノマー単独もしくはこれと少く とも1種の共重合性モノマーとの混合物の全部ま たは一部および/または水に不格の有機化合物か **ら成る有機相に分散させ、得られる分散体を水と** 少くとも1種の乳化剤からなる水性溶液の全部ま たは1部と混合し、次いでこの全体を均質化し、 最後に組成分の機能を添加の後に重合させること を特徴とする特許請求の範囲第1項記載のラテッ クスの製造法。

4) 単独でまたは協合して使用されるピニル芳香 族モノマーが水に不裕であることおよびステレン、 α - メチルスチレン、エチルスチレン、1-プチ ルスチレン、ピニルトルエンによつてあらわされ ることを特徴とする、特許請求の範囲第3項配数 の方法。

特閒昭56-164503(2)

- 5) 共宣合性モノマーが水に不穏であり、ジエン化合物、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、エチレン系酸のアルキルエステルの中から退ばれることを特徴とする、特許請求の範囲第 5 項記載の方法。
- 6) 朝秋化モノマーおよび/または連鎖停止解が モノマーに対し重量にして 0 ない し 5 手の範囲の 割合で用いられることを特徴とする、特許請求の 範囲第 3 項配載の方法。

7)水化不格の有機化合物が、炭素原子10~50個を有する、ハロゲン化されまたはされていない飽和または不飽和脂肪族、脂漿式および芳香族族化水素;炭素原子10~30個を有する飽和または不飽和の脂肪族アルコール;無機または有機酸(1-20c)と炭素原子数が少くとも10個のアルコール類(1-20c)とのエステルの中から過ばれることを特徴とする、特許請求の範囲第3項配載の万法。

B) 有機化合物が低性粒子を含む有機相の 5 0 重 量 9 までを占めていることを特徴とする、特許請

製造されるボリマーに磁性粒子を混合して過常得られる。しかしながら、この混合は、例えば、嗅練化、燥固、押出し、溶剤の蒸留のような、磁性ボリマー製造の補助的設酷を成し、これには適宜な装置や少なからざるエネルギーの消費を必要とし、しばしば分散に難があり、また磁性粒子の分布に欠点が見られ、特性が変化されぬい多少とも規則的な粒状のボリマーとなる。

ポリマーラテックスへの優性粒子の混合も何様に既知であるが、磁性粒子の分散を行なりには特別のポリマーを得る必要があり、得られた生成物の安定性は往々十分ではない。

これらの混合物を使用しないでも行えるように 混合物の中の少くとも1 権が水裕性であるモノマ ーの混合物のエマルジョン重合孫質に級性粒子を 添加することが提唱されてきたが、それでは応用 のせまい卵水性ポリマーができる。

水に不溶のモノマーに関しては、 最性粒子の存在の下でのエマルション重合では 満足の行く 結果 は生まれない。 そのわけは、 重合中にポリマー粒 求の範囲第3項記載の方法。

- 9) 無性粒子が、金属またはそれらの合金、純粋な又は基合物状の酸化鉄および二酸化クロムで代表されることを特徴とする特許領求の範囲第3項配載の方法。
- 10) 磁性粒子の粒度が 1 mm 以下であることを特徴とする、特許請求の範囲第 3 項配載の方法。
- 11) 磁性粒子の量がモノマーに対して 0.5 ~ 5 0 重量 5 の範囲内にあることを特象とする、特許請求の範囲第 5 項記載の方法。
- 12) 水性相と分散し 均優化 すべき有機相が液状 でありかつ均質であるべきことを特徴とする、特 貯積水の範囲額 3 塩配戦の方法。

5.発明の静淵な説明

本ிの目的とするものは、最性粒子を含むポリマーラチックスと前記ラテックスの製造方法である。

グル状の、または粒状の磁性ポリマーは、塊状、 erit、乳化または懸濁直合等の従来方法によつて

状物への磁性粒子の進入がないからである。

本発明の生成物には、以上のような不都合はない。ポリマー粒体への磁性粒子の分散が良好であるので生成物は安定であるし、また本生成物は磁性粒子の存在の下、水に不裕のモノマーを重合して容易に待られる。

本発明による磁性ポリマーラデックスは、粒度 平均 Q Q 3 ないし 5 Am のポリマー粒体を 6 5 重 量 5 以下の機度で含み、ポリマー粒体が棘水性ビ ニル芳香族ポリマーからなり、ポリマーに対し 級 性粒子を重量にして Q 5 ないし 5 Q 5 含んでいる ことを特徴としている。

軟水性のビニル芳香族ポリマーとは、スチレン、
α・メチルスチレン、エチルスチレン、1・ブチ
ルスチレン、ビニルトルエンのような、水に不裕
のビニル芳香族モノマーのホモポリマー、ならび
にとれらモノマー何志と/またはジエン化台物、
アルヤル基がるないし10個の炭素原子を有する
アクリル酸もしくはメタクリル酸アルキル、炭素
原子4ないし5個を有するエチレン系載と炭素原

子1~8個を有するアルキルとのエステルの中か ら逃ばれた、水に不裕のこの他の共重合性モノマ ーとの共重合体と解する。

粒体中の磁性粒子は、ポリマーを基準にして 0.5 ないし 5 0 重量 多、好ましくは 0.5 ないし 3 5 重量 多、より好ましくは 0.7 ~ 2 0 重量 多で ある。

 合せしめることからなり、低性粒子が、有機物に可解の開始剤と、酸水性ポリマーを作る芳香族ピニルモノマー単独または少くとも1種の共重合性 といった では、一般化合物とから成る有機化合物とから成る有機相のの乳化剤からなる水解液の全部または、種様に、の乳化剤からなる水解液の全部または、種様に、酸があれば、酸加した後に重合されることを特徴とするものである。

本病明の方法に従い、また用いられる化合物により、磁性粒子の分散されている有機相は、下配から成る。

モノマーの全部または一部と開始剤の全体; もしくは、水に不祥の有機化合物の全体と開始 剤の全体;

もしくはまた、水に不俗の有機化合物の金体、 モノマーの全部または一部および開始剤の金体。 モノマーまたはモノマー類が有機相の金体また は一部に存在しない場合、モノマー(類)の一郎

のみを含むかモノマーを含まない上記有機相は、 有機相全体の少くとも1 多を占めりる。その場合 にはモノマー類は均質化後であつて重合配にか、 分価重合中又は連続重合中にか、重合限に分割し てか、または分価重合中または連続重合中に分割 してかの方法で、媒体に添加される。

本方法において使用されるモノマー類は、 離水 性ポリマーができるものでなければならない。 と れらは水に不啓であつて芳香巌ピニル化合物であ る。 例えば、スチレン、 α - メチルスチレン、 エ チルスチレン、 t - ブチルスチレン、 ビニルトル エンである。

これらモノマーは、単独でまたは任意の割合の 進合物の形で、もしくは高合物の50 多以下の範 選までのブタシエン、イソプレン、そのアルキル 岳が炭業原子3 ないし10個のアクリル酸および メタクリル酸アルキル; 炭素原子4 ないし5 個を 有するエチレン系の酸と炭素原子1 から8 個まで を有するアルキルのエステル類、例えばフマル酸 ヘブチル、フマル酸オクチル、イタコン酸メチル、 イタコン酸エチルのようなウエン化合物から選ばれる、水に不善のその他の共重合性モノマーとの 混合物の形で用いられる。

目的とするポリマーに従い、モノマーまたはモ ノマー現合物に、架構モノマーおよび/または連 鎮停止朔を誘加することができる。モノマー (類) に対して 0 ないし 5 重量 5 の範囲内の割合で用い られる栄養モノマーは、より詳しくは、ジビニル ペンセン、メタクリル酸ピニル、モノーまたはポ リアルキレン(2-4c)グリコールアクリレー トまたはメタクリレート、トリアリルシアヌレー ト、不能和カルボン彼とポリオールの確合物、た とえばトリメテロールプロパンアクリレートおよ びメタクリレートのようなものによつて示される。 鎖停止剤に関して、その比率は、モノマー(類) 化対して Q 5 ないし 5 宣世をであり、これは、と くにローメチルスチレンの二重体。羅鎖または分 梭状のアルキルメルカブタン、ハロゲン化軟化水 果によつてあらわされる。

水に不耐の有機化合物は、モノマー(装)と物

台によつては開始剤と協合しりるものでなければ、 ならず、重合を阻害してはならない。これは、と くに下記のものの中から過ばれる。即ち、炭素原 子10~30個を有するハロゲン化されまたはさ れていない息和および不飽和脂肪族、脂類および 芳香族例えば、ドデカン、ヘキサデカン、ヘブタ ヂカン、エイコサン、パラフインワツクス、塩素 . 化パラフイン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラテセン、1~ヘキサデセン、1~ヘブタデ セン、1-オクタデセン、1-エイコセン、テト **タエチルペンセン、ヘキサエチルペンセン、ナフ** タリン、アントラセン:厳業原子10ないしる0 個を有する飽和ないし不飽和脂肪族アルコール類、 たとえば、ラウリルアルコール、ミリスチルアル コール、セチルアルコール、ステアリンアルコー ル、エイコサンアルコール、オレインアルコール; 無機酸または炭素原子1~20個を有する有機酸 と炭素原子1~20幅を有するアルコールとのエ ステルであつてその炭素原子数が少くとも10個 あるもの、例えば、りん酸トレクレジル、ぎ酸セ

チル、ぎ酸ステアリル、アジビン酸ジオクチル、セパシン酸ジプチル、ラウリン酸プロビル、ラウリン酸エチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジエチル、スタル酸ジンクロヘキシル、フタル酸ジペンシル、スター量ポリマー、例えば、被状ポリブタジエン、ポリエチレンワックスおよびオイル。用いられる有機化合物の量は、磁性粒子を含む有機相全体の50重量をまでに相当する。

モノマー(類) に対して 0.1~10重量 5の範囲内の量で、単独にまたは混合して用いられる開始剤は、従来からの有機物に可得の取合別始剤から選ばれる。例えば、これらは、アゾピスイソブテロニトリル、アゾピスシクロヘキサンカルボニトリルのようなアゾニトリル;または過敏化ペンゾイル、過酸化ジアセチル、過酸化ジオクタノイル、過酸化ラウロイル、過酸化メチルエチルケトン、過酸化カブリリル、過酸化 2.4 - ジクロルペンゾイル、

遊胶化 P - クロルペンゾイルのような過酸化物; 過ピパリン酸 t - プテル、ジエテル過酢酸 t - プ テル、過安息香酸 t - プテル; ジー t - プテルジ ペルフタレート; 1 1 - ジー t - プテル・ペルオ キンド・3 3 5 - トリメチルシクロヘキサンであ る。

開始剤は、均質化削に、有機相に溶解する必要がある。場合によつては、有機相での溶解が容易におこなわれるために、開始剤をあらかじめ、有機相と混合できしかも重合を単止しない少量の有機耐剤、例えば炭素原子少くとも10個を有し、場合によりハロゲン化されていてよい脂肪疾または芳香族炭化水素、たとえば:塩化メテレン、クロホルム、四塩化炭素、ジクロルエタン、ベンゼンまたはクロルベンセンの中で溶解すると好都分である。

有機相に分散している磁性粒子は、得るべきラ テックスのポリマー粒体に含まれうるように十分 な微粒子になつている。即ちその粒度は広くは1 um 以下、また好ましくは 0.0 0.2 から 0.0 5 am の範囲内にある。磁性粒子をより具体的に示せば 次の通りである。

金属。たとえば鉄、フェロシリコン、ニッケル、コパルト、またはこれら金属とモリブデン、イローム、鋼、パナシウム、マンガン、アルミニウム、ナタニウムのいずれかとの合金;

鉄酸化物。純 Fe_3O_4 または $r - Fe_2O_5$ 、または これらと他の酸化物、例えばコパルト、マンガン、 運鉛、パリウム、 稀土頭の酸化物と組合わせたも のもしくは混合したもの;

二酸化クローム。

使用される磁性粒子の量は、モノマー(類)に対して、0.5から50分の範囲、より好ましくは0.5から35分の範囲内、さらに好ましくは0.7と20重量分の範囲で使用される。有機相への進入前に、有利には磁性粒子は、有機化合物及び/又は開始剤のための上述の格剤の中から過ばれる有機溶剤の会部または一部の中に分散される。

用いられる水性相は、少くとも乳化剤と必要に よっては、存在するモノマー及び/又は乳化剤の 住状に応じて穀衡削を格解する水から成る。

反応媒体と得るべきラテックスの安定性を循保する礼化剤は、熔イオン性でも帰イオン性でもよく、 供性粒子を含む有機相に対して 0.1 ないし 5 意識多の範囲内の量で用いられる。

勝イオン性乳化剤としてはアルキルアミン頭と 水に不形のそれらの塩類、アルキル基及び/又は アルキルアリール基及び/又はヒドロキシルアル キル基によつてN-俊換されたアルキルアミンの 可格塩類が挙げられる。

水性相の全体が均質化に関与しないときは、使用される水性相の最小量は、有機相/水性相の比がおよそ1となるように定めなければならない。 機留水性相の部分はそれから重合割及び/又は重合中に反応媒体に分割して次々にまたは連続的に 導入される。

磁性粒子を含有する有機相と水性相をとしらたてから、これらの二つの相は混合されて均質化用分散体となる。これらの操作に対し、有機相は、被状かつ同質でなければならない。場合によつでは、被状の有機相とするために十分な温度で操作する必要があるか、または水に不審で重合を組止しない有機相の必測を、均質な液相をつくるために丁度必要な量で凝加せればならぬ。使用される的相は、先に挙げた番別の中から過ばれる。

均質化操作は、磁性粒子を含み且つ 0 0 8 から 6 gm の範囲内の粒度を有する有機相の小輪を得

るため、これに機定されるわけではないがコロイドミル、高速ポンプ、振動攪拌器、超音旋装置のような、強烈な機械的手級を用いて、 D でと開始 別の分解截度以下の温度との間の温度で、水性相の全部または 1 部の中に分散した磁性粒子含有有機相の分散体に対して実施される。

得られた後細分散された混合物は/これには場合によつては残留モノマー(類)と水性相の一部 を森加されることもあるが、続いて3.0 ないし 130℃の範囲内の温度でまたは磁性粒子含有有 機相の機能物と共に、重量にして65多以下の反 定媒体の中で、それ自体既知の態様でミクロ機構 重合される。

得られたポリマーラテックスの粒径は、 0.0 5 m ら 5 μm また好ましくは 0.0 5 から 1 μm の範囲内であり、磁性粒子を含んでいる。

とれらの粒体は、最度がきわめて小さくでも、 磁石によつて引き付けられる。従つて、とのため、 ある応用面ではとれらを周囲の核状体質から、 厳 、 収録化という従来の方法に戦らなくても、分 離することができる。本発明によるラテックスは、 ペイント産業、磁気テープ、配像において、また 生物学では、とりわけ生物学的分子の支持体とし て、使用されりる。

以下に、説明として但し何等限定するととなく、 本発明の実施例を掲げる。

実施例1

渡坪器を傾付けた容器で、400月の脱イオン水中に1月のナトリウムラウリルサルフェートとオキシエチレンノニルフェノール1月を搭解して水性相がつくられた。(1モル当り酸化エチレン50)。

次いで、有機相が水性相に抵加され分散された。 将られた混合物はつづいて、水性相に分散されて いる、粒径1 gの磁性粉末含有有機相数新を得る ため周囲温度で均質化された。 混合物は攪拌器つきの1 4 の反応器に導入され、 5 5 ℃の温度で重合された。

1 9 時間後、反応媒体は冷却され、機留モノマーは水原気で揺気するととによつて除去された。

ポリエチレン粒体の選腰が 2 6 重量がであり、 扱い栗色の粒体の直径は平均 1 gm であつた。電子顕微鏡検査で、ポリマーの重量にして 1 6 多ある 磁性粒子が粒体の周辺に介在しているのが利った。

ラテックスの粒は、磁石を用いて容器の盤に沿って引き付けることにより、容易に禁質から分離された。得られたラテックスが重量にして 1 多の機度に特釈されると同じ現象が認められた。

実 施 例 2

・有機相を次の組成から用意した。

ヘキサデカン 5.458、

298のクロルベンゼン中に容解の過酸化ラ ウロイル 0.808、

実施例1と同じ Fe₅O₄ の分散体 5.4 5 g 、
水性相を次の組成から用意した。

き付けられる。

実施例 5

有機相を次の組成から調製した。

ヘキサデカン 58.

スチレン 1 0 0 g 中に密解している過酸化ラ ウロイル 4 g 、

実施例 1 のものと同じ Fe_5U_4 の分散体 5 8 。 水性相を次の組成から調製した。

脱塩水 4008、

ラウリル硫酸ナトリウム 18、

突 施 例 1 におけると 向 様、水性 相 に 分 散 された 平 均 粒 能 1 μ m の 磁 性 粒 子 含 有 有 機 相 の 小 桶 が 得 られるように、 有 機 相 と 水性 相 が 礁 台 される 。

機拌器付4リットルの反応器に入れられた分散体は 6 0 ℃に加熱されこの温度に 1 8 時間維持された。

反応媒体冷却後、 5 1 0 g の安定ラテックスが 待られた。このポリマー粒体療能は、宣量にして 脱塩水 6008、

ラウリル銃酸ナトリウム 168、

オキシエテレン化ノニルフエノール168

(1モル当りエチレンオキシド30単位)、 実施例1におけるように、水性相に分散された、 磁性粒子含有の0.1 µm の有機相の小商が得られ るように、有機相と水性相を協合し、均質化する。

髙合物は、捷秤器の付いた4リットルの反応器の中に入れられ、との反応器は63℃に無せられ、その温度が維持されていた。 混合物が63℃になると蒸留ステレン110分が10時間、定量で導入された。

混合物はさらに10時間63℃に放置され、次で70℃で5時間加熱された。反応採貨はそれから冷却された。

安定なラテックス 7 3 0 8 が得られた。そのポリマー粒体連旋は重量にして 1 7 まである。 炎い 乗色の粒体の経は平均 0 1 5 mm で、ポリマーを 苦単にして 0 8 重量 9 の 低性粒子を、その周辺に介入したまよ持つている。とれは磁石によつて引

175であつた。

淡い栗色の粒体の径は平均1 Am であり、ポリマーを基準にして11重量がの磁性粒子を、周辺に分散して有している。これは、銀石で引付けられる。

突施例 4

有機相を次の成分から講製した。

ヘキサデカン 868、

実施例1のものと同じ Fe₅U₄の分散体 8.6 g。 水性相を次の成分から調製した。

脱塩水 6908、

ラウリル経費ナトリウム 118、

オキシェチレン化ノニルフェノール(1モル に対しエチレンオキシド30単位) 178。

実施例1 におけると何様に、水性相に分散している平均粒径 0.1 6 4m の低性粒子含有有機相の小摘ができるように、有機相と水性相が混合され 均質化された。

特開昭56-164503 (7)

遺袢器付4リットルの反応器の中に入れられた との分数体は、1 B時間 6 0℃に加熱され、次い で2時間75℃に加熱された。

反応媒質の冷却後に安定ラテックス 8 6 0 9 が つくられた。とのポリピニルトルエン粒の黄度は、 重量にして1975である。

表い巣色の粒体は、平均粒径 Q.1 6 Am であり、 ポリマーを基準にして磁性粒子の8重量多を粒体 周辺に分散して含有していた。とれは、磁石によ つて引付けられた。

実施例 5

有機相を次の組成から調製した。

ヘキサデカン 858、

スチレン15358とアクリル酸プチル11 y から成る混合物中に唇解した過酸化ラウロ 12 688.

実施例 1 と同じ Fe ₅U ₄ の分散体 水性相を次の組成から調製した。

脱塩水 6838.

ラウリル城市ナトリウム 118、

実施例1におけると同じ FegOaの分散体 7.5 8 .

水性相を次の組成から調整した。

脱塩水 6058.

ラウリル硫酸ナトリウム 158、

オキシエチレン化ノニルフエノール158

(1モル当りエチレンオキシド30単位)。

実施例1におけると同様、有機相と水性相が强。 合され均質化されて、水性相の中に分散している 平均粒度 C. 1. 5 μm の磁性粒子含有有機相の小補 ができた。

提择機を具備した4リットルの反応機に入れら れた分散体は、60℃で18時間、仄いで75℃ で2時間加熱された。

との反応媒質の冷却後、安定ラチックス755 8 が得られた。とのポリマー枚体展度は、重量に して19まであつた。

改楽色粒体の平均粒度は Q.1 5 Am であり、ボ リマー粒体基準で磁性粒子 0.8 重量がが展開に分

オキシエチレン化ノニルフエノール118

(1モルに対しエチレンオヤシド30単位)。

実施例1におけるように、有機相と水性相が、 水性相の中に分散している平均粒度 α.1 6 μm の 磁性粒子含有有磁相の小輪を作れるように混合さ れ、均質化された。

提拌器を傭付けた4リットルの反応器の中に入 れられた分散体は、60℃で18時間、次いで 75℃で2時間加熱された。

反応媒質の冷却後、8609の安定ラテックス が得られる。このスチレン・アクリル酸プチル共 重合体粒体の決定は、重重にして199まである。

蒸築色の粒体の平均粒度は Q.1 6 μm で、粒体 は、その周辺に割状態でのB重量がの磁性粒子を 含んでいた。粒体は、磁石によつて引き付けられ た。

突縮例 6

有機相を次の組成から調製した。

セチルアルコール 7.58.

スチレン1518に密解した過酸化ラウロイ

割され、含まれていた。

代理人の氏名 54 **/**4 基

> 间 86